

Method for cleaning or washing articles of clothing or the like

Patent number: DE3904514
Publication date: 1990-08-23
Inventor: SCHOLLMAYER ECKHARD PROF DR (DE); KNITTEL
DIERK (DE); BUSCHMANN HANS-JUERGEN DR (DE);
KOSFELD ROBERT PROF DR (DE)
Applicant: OEFFENTLICHE PRUEFSTELLE UND T (DE)
Classification:
- **International:** D06F35/00; D06L1/00
- **european:** C11D11/00B14; D06F35/00; D06F43/00D; D06F43/08;
D06L1/00; D06M23/10B
Application number: DE19893904514 19890215
Priority number(s): DE19893904514 19890215

Abstract of DE3904514

A method is described for cleaning or washing articles of clothing, household textiles, carpets or the like, these being treated in a cleaning or washing medium in order to remove stains, if appropriate under the influence of a mechanical action. The cleaning or washing medium used here is a supercritical fluid.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



⑦1 Anmelder:

Öffentliche Prüfstelle und Textilinstitut für
Vertragsforschung e.V., 4150 Krefeld, DE

⑦4 Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Graalfs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing.; Beines, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:

Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 4152 Kempen, DE;
Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr.phil.; Buschmann,
Hans-Jürgen, Dr., 4150 Krefeld, DE; Kosfeld, Robert,
Prof. Dr., 5100 Aachen, DE

⑤4 Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungs- teilen o. dgl.

Es wird ein Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von
Bekleidungs- teilen, Heimtextilien, Teppichen o. dgl. be-
schrieben, bei dem man diese zur Entfernung von Ver-
schmutzungen in einem Reinigungs- bzw. Waschmedium
ggf. unter Einwirkung einer mechanischen Bearbeitung be-
handelt. Hierbei wendet man als Reinigungs- oder Wasch-
medium ein überkritisches Fluid an.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungs- teilen, Heim-
textilien, Teppichen od. dgl. mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

Es sind grundsätzlich zwei verschiedene Verfahren im Bereich der gewerblichen Wäsche bekannt, um Beklei-
dungs- teile, Heimtextilien, Teppiche od. dgl. von Verschmutzungen zu befreien. Hierbei unterscheiden sich diese
beiden Verfahren durch das jeweils verwendete Reinigungs- bzw. Waschmedium.

In der chemischen Reinigung werden als Reinigungsmedium organische Lösungsmittel verwendet. Hierbei
sind insbesondere niedrig siedende Alkane (Benzine), chlorierte oder fluorierte Lösungsmittel zu nennen, wobei
Perchlorethylen vorrangig eingesetzt wird.

Im Bereich der gewerblichen Wäschereien wird als Waschmedium eine wäßrige Lösung verwendet, die die
üblichen Waschhilfsmittel, wie beispielsweise Alkaliespender, Komplexmittel und Tenside, enthält.

Die zuvor beschriebenen beiden Verfahren werden entweder in diskontinuierlich arbeitenden oder kontinu-
ierlich arbeitenden Maschinen durchgeführt. Hierbei weisen die kontinuierlich zu betreibenden Maschinen eine
Vielzahl von hintereinander angeordneten Waschkammern auf, so daß die zu reinigende Wäsche während des
Waschprozesses kontinuierlich von Waschkammer zu Waschkammer transportiert wird, während üblicherweise
das Waschmedium, das aus dem zuvor beschriebenen wäßrigen System oder den organischen Lösungsmitteln
besteht, im Gegenstrom zu den transportierten Wäschestücken geführt wird. Die diskontinuierlichen Maschinen
bestehen in der Regel aus einer einzigen Waschkammer, die mit einer in der Wandung perforierten Waschtrom-
mel zur Aufnahme der Wäschestücke versehen ist. Hierbei werden die Wäschestücke zunächst in dem zuvor
genannten Wasch- bzw. Reinigungsmedium behandelt und anschließend mit frischem Wasch- bzw. Reinigungs-
medium vielfach mehrmals gespült.

Die zuvor beschriebenen bekannten Verfahren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So ist es stets bei der
Anwendung von wäßrigen Systemen erforderlich, die nach der Wäsche naß vorliegenden Wäscheteile aufwen-
dig zu trocknen. Hierfür werden in der Regel die Wäscheteile in einem ersten Schritt mechanisch entwässert und
anschließend hängend in einem Tunnelfinisher getrocknet. Anschließend müssen die trockenen Wäscheteile
gebügelt werden, so daß selbst bei einem kontinuierlich durchgeführten Waschprozeß mehrfach manuelle
Arbeit anfällt. Auch erfordert das Verdampfen des in den mechanisch vorentwässerten Wäscheteilen vorhande-
ne Restwasser einen relativ hohen Energieaufwand. Ferner liegt der spezifische Wasserverbrauch relativ hoch,
wodurch somit entsprechende Abwasserprobleme auftreten können.

Bei der chemischen Reinigung treten weitere Probleme auf. So sind die zur Zeit vorzugsweise verwendeten
chlorierten Kohlenwasserstoffe, insbesondere das Perchlorethylen, im Umgang problematisch. Dies wiederum
bedeutet, daß die emittierte Menge an Perchlorethylen minimiert werden muß, was einen erhöhten maschinen-
technischen Aufwand beinhaltet, um im Gebrauch der Maschinen und bei der Reinigung der Lösungsmittel die
Einhaltung der gesetzlichen Höchstkonzentration zu gewährleisten. Hierdurch läßt sich jedoch nicht das Pro-
blem lösen, daß gewisse Wäscheteile, die beispielsweise Polyesterfasern enthalten, halogenierte Lösungsmittel
adsorptiv binden. So konnte beispielsweise durch Messungen festgestellt werden, daß polyesterhaltige Textilien
nach einer chemischen Reinigung eine Restkonzentration an Perchlorethylen bis etwa 2,5 Gew.-% aufwiesen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung
zu stellen, durch das die Verschmutzungen aus Bekleidungs- teilen, Heimtextilien, Teppichen u. dgl. unter Verzicht
von organischen Lösungsmitteln oder wäßrigen Systemen besonders gut entfernbar sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patent-
anspruchs 1 gelöst.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Gegensatz zum vorstehend aufgeführten Stand der Technik
nicht mit einem organischen Lösungsmittel oder einem wäßrigen System gearbeitet, sondern statt dessen ein
überkritisches Fluid verwendet, das die in den Wäscheteilen enthaltene Verschmutzung löst und entfernt.
Hierbei wird unter dem System überkritisches Fluid ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder
die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das
jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb dem kritischen
Volumen liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritisches Fluid oberhalb des kritischen
Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand
bezeichnet wird. Hierbei weist das überkritisches Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und
eine Dichte auf, die annäherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So konnte festgestellt werden, daß,
bedingt durch die relativ niedrige, mit Gasen vergleichbare Viskosität, die für die Entfernung von Verschmutzun-
gen erforderlichen Stoffaustauschvorgänge relativ schnell ablaufen, während die Löslichkeit der Verschmutzun-
gen in dem überkritischen Fluid durch dessen hohe, mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbaren Dichte
verbessert wird. Hierdurch wird wiederum bewirkt, daß Verschmutzungen, wie beispielsweise Fette, Öle, Pig-
mentverschmutzungen, stärkehaltige Verschmutzungen und/oder kohlenhydrathaltige Verschmutzungen, in
dem überkritischen Fluid besonders schnell und gut gelöst und somit aus den demgemäß behandelten Teilen
entfernt werden. Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Wäscheteile wesentlich kürzer im Vergleich zu
herkömmlichen Verfahren behandelt werden, werden die Wäscheteile entsprechend weniger mechanisch bean-
sprucht und somit weniger geknautscht, so daß vielfach bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Bügeln der
gewaschenen bzw. gereinigten Teile entfallen kann. Auch ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trock-
nen der behandelten Teile nicht erforderlich, da bei einer Expansion des überkritischen Fluids das für die
Reinigung bzw. Wäsche eingesetzte Fluid sofort gasförmig wird und sich entsprechend verflüchtigt. Dies
wiederum führt dazu, daß das erfindungsgemäße Verfahren in seiner Gesamtenergiebilanz wesentlich günstiger
ist als die herkömmlichen Verfahren, die mit wäßrigen Systemen bzw. organischen Lösungsmitteln arbeiten.

Ebenso treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine Emissionsprobleme auf, da hierbei üblicherweise mit Fluiden gearbeitet wird, die diesbezüglich unproblematisch sind, wie dies noch nachfolgend ausgeführt wird. Selbst bei einem Leck in dem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven treten die beim Einsatz von Perchlorethylen bekannten Umweltprobleme bzw. -gefährdungen nicht ein, da das verwendete überkritische Fluid sofort in das entsprechende Gas umgewandelt wird, während die hierin gelöste Verschmutzung als Flüssigkeit oder Feststoff anfällt. Auch sind die üblicherweise als überkritische Fluide eingesetzten Verbindungen bzw. Elemente geruchlos, so daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechende Geruchs- und Emissionsbelästigungen nicht feststellbar sind.

Wie bereits vorstehend ausgeführt wurde, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen und/oder Drücken gearbeitet, die oberhalb der für das jeweilige System charakteristischen kritischen Temperatur bzw. des kritischen Druckes liegen. So arbeitet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Temperaturbereich zwischen etwa 10°C und etwa 240°C, vorzugsweise zwischen etwa 32°C und etwa 180°C, wobei sich die zuvor angegebenen oberen Temperaturen nach dem Substrat des jeweils zu reinigenden bzw. zu waschenden Teils richten. So empfiehlt es sich beispielsweise für Wäscheteile aus Wolle oder Baumwolle, die Temperaturen in einem Bereich zwischen etwa 40°C und 90°C zu halten, um ein Verfilzen bzw. Einlaufen bei der Reinigung zu verhindern. Bedingt dadurch, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trocknen im herkömmlichen Sinne der gereinigten Teile entfällt, treten ohnehin hierbei keine nennenswerten Schrumpfvorgänge auf. Bei Wäscheteilen, die aus Synthetikfasern, wie beispielsweise Polyesterfasern oder Polyamidfasern, bestehen, wird vorzugsweise eine Behandlungstemperatur zwischen etwa 60°C und etwa 140°C ausgewählt, da hierbei derartige Wäscheteile in der der Konfektion vorgelagerten Veredelungsstufe in der Regel durch Thermobehandlungen dimensionsstabilisiert sind. Selbstverständlich ist es auch möglich, besonders empfindliche Wäscheteile, wie beispielsweise Strick- oder Maschenwaren, bei entsprechend tieferen Temperaturen, wie beispielsweise Temperaturen zwischen etwa 32°C und etwa 45°C, zu waschen bzw. zu reinigen.

Auch der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Druckbereich richtet sich nach dem jeweiligen Fluid. Allgemein liegt dieser Druckbereich zwischen etwa 70 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 140 bar und etwa 250 bar, da in einem derartigen Druckbereich die maschinentechnischen Probleme bezüglich der Dichtungen noch sehr gut beherrschbar sind.

Grundsätzlich sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Fluids anwendbar, die unter den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen in ihren überkritischen Zustand überführbar sind. Besonders geeignet sind solche Fluids, die sich bereits bei geringen Temperaturen, d. h. Temperaturen zwischen etwa 30°C und etwa 100°C, und bei relativ niedrigen Drücken, beispielsweise Drücken zwischen etwa 50 bar und etwa 200 bar, in ihrem überkritischen Zustand befinden. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß Kohlenmonoxid oder Edelgase hierfür hervorragend geeignet sind, zumal insbesondere auch die zuletzt genannten Edelgase nicht brennbar oder toxisch sind. Besonders gute Ergebnisse konnte man bei der Anwendung von überkritischem Kohlendioxid erzielen, das zusätzlich noch die Vorteile eines relativ günstigen Herstellungspreises, einer ausgezeichneten Löslichkeit für vielerlei Verschmutzungen und eine geringe Toxizität sowie fehlende Brennbarkeit aufweist. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß sich eine Vielzahl von verschiedenen Verschmutzungen besonders gut und leicht bei relativ geringen Temperaturen, d. h. Temperaturen in einem Bereich zwischen etwa 32°C und etwa 80°C, und relativ niedrigen Drücken, d. h. zwischen etwa 74 bar und etwa 160 bar, in überkritischem Kohlendioxid entfernen ließen, wie dies nachfolgend noch die Ausführungsbeispiele belegen. Ebenso konnte festgestellt werden, daß sich bei Anwendung von überkritischem Kohlendioxid die Farben der gereinigten Teile selbst bei wiederholter Anwendung von überkritischem Kohlendioxid nicht änderten, was vielfach eine unerwünschte Erscheinung bei den bekannten Verfahren ist. Selbst bei Lederteilen, die durch die konventionellen Verfahren sehr problematisch zu reinigen sind, traten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, das als Reinigungsmedium überkritisches Kohlendioxid verwendete, keine Probleme, wie beispielsweise Verhärtungen oder Farbänderungen, auf.

Selbstverständlich ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, anstelle von einem überkritischen Fluid eine Mischung von verschiedenen überkritischen Fluids einzusetzen. So ist es beispielsweise möglich, ein binäres, ternäres oder quaternäres Fluidgemisch, das beispielsweise aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Edelgasen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder Wasser besteht, zu verwenden.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch ein Reinigungsverstärker (Waschverstärker) zugesetzt. Hierdurch wird erreicht, daß bestimmte Verschmutzungen noch besser und schneller entfernt werden können, wobei vorzugsweise diese Reinigungsverstärker auf die jeweilige Verschmutzung abgestimmt werden. So haben sich beispielsweise polare Reinigungsverstärker, insbesondere hydroxylgruppenhaltige Reinigungsverstärker, besonders gut zur Entfernung von polaren Verschmutzungen erwiesen. Auch der Zusatz von etwa 4% Wasser zu dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch hat gezeigt, daß insbesondere polare Verschmutzungen besonders schnell und schonend entfernt werden konnten. Auch der Zusatz von Tensiden als Reinigungsverstärker ergab für gewisse Verschmutzungen eine Verbesserung der Reinigungswirkung des überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches. Hierfür werden vorzugsweise anionische und/oder insbesondere nichtionische Tenside der an sich bekannten Strukturen, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfate, -sulfonate, lineare Alkylsulfate, -sulfonate, ethoxylierte Alkylphenole und/oder ethoxylierte Fettalkohole, jeweils allein oder in Mischungen eingesetzt.

Üblicherweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die vorstehend genannten polaren Reinigungsverstärker in einer Konzentration zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 10 Vol.-% und die vorstehend aufgeführten tensidartigen Reinigungsverstärker in einer Konzentration zwischen etwa 0,1 Vol.-% und etwa 4 Vol.-%, jeweils bezogen auf die Menge des überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches, eingesetzt. Bei Reinigungsteilen, die besonders stark mit polaren Verschmutzungen verschmutzt sind, kann die Konzentration der vorstehend genannten Reinigungsverstärker auf insgesamt etwa 20 Vol.-%, bezogen auf die Menge des überkritischen

Fluids, erhöht werden.

Abhängig von der jeweiligen Arbeitsweise kann das Flottenverhältnis bei dem erfindungsgemäßen Verfahren variieren. Üblicherweise wird hierbei in einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 30 gearbeitet, wobei wegen des ausgezeichneten Lösungsvermögens des überkritischen Fluids kürzere Flottenverhältnisse, beispielsweise zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15 zu hervorragenden Reinigungsergebnissen führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich anwendbar. Bei der kontinuierlichen Anwendung werden die zu reinigenden Teile durch eine Reihe von hintereinander angeordneten Reinigungsabteilen geführt, wobei die Teile für eine gewisse Zeit, d. h. zwischen etwa 2 Minuten und etwa 30 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 2 Minuten und etwa 8 Minuten, in jedem Reinigungsabteil verbleiben. Das überkritische Fluid wird hierbei im Gegenstrom zu den zu reinigenden Teilen geführt. Aus dem ersten Reinigungsabteil wird das mit den Verschmutzungen beladene Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und anschließend einem noch nachfolgend beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen und danach als gereinigtes überkritisches Fluid dem letzten Reinigungsabteil zugeführt. Um die erforderlichen hohen Drücke zu erreichen, empfiehlt es sich, eine derartige kontinuierliche Reinigung in einem entsprechend großvolumigen Autoklaven durchzuführen, so daß alle Reinigungsabteile sowie die hierfür notwendigen Antriebsaggregate und gegebenenfalls auch die Reinigungseinrichtungen für das überkritische Fluid innerhalb des Autoklaven angeordnet sind.

Bei der diskontinuierlichen Reinigung werden die zu reinigenden Teile beispielsweise in einen entsprechenden Behälter, insbesondere in eine Reinigungstrommel eingebracht, die teilweise in das überkritische Fluid eintaucht. Durch eine Drehung der Reinigungstrommel gelangen die Reinigungsteile zeitlich begrenzt mit dem Fluid in Kontakt, wobei das Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und entsprechend von den Verschmutzungen gereinigt wird. Auch hierbei empfiehlt es sich, die Reinigungstrommel sowie den darunter angeordneten Fluidbehälter, die Antriebsaggregate für die Reinigungstrommel sowie gegebenenfalls Reinigungseinrichtungen für das Fluid innerhalb eines entsprechend großvolumig ausgebildeten Autoklaven anzuordnen.

Zur Reinigung des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches bestehen mehrere Möglichkeiten. So können beispielsweise die Verschmutzungen aus dem Fluid durch Adsorption entfernt werden, wobei hierbei das beladene Fluid vorzugsweise durch entsprechende Filter abgepumpt wird. Als Filter können dabei beispielsweise Kohle-, Kieselgel-, Kieselgur-, Zeolithe- und/oder Aluminiumoxidfilter verwendet werden. Ferner besteht die Möglichkeit, durch eine Druck- oder Temperaturniedrigung bzw. eine Volumenvergrößerung das Fluid zu reinigen, wobei hierbei das überkritische Fluid in das entsprechende Gas umgewandelt und als solches aus der Reinigungseinheit entfernt wird. Die Verschmutzung kann dann als fester oder flüssiger Schmutz aus der Reinigungseinheit abgezogen werden, während das gereinigte Gas durch eine Temperatur- und/oder Druckerhöhung bzw. Volumenverminderung wieder in den überkritischen Zustand geführt und erneut verwendet werden kann.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein gereinigtes, fixiertes Polyesterstandardgewebe mit einem Flächengewicht von 140 g wurde mit Rotwein, Olivenöl, Vakuumpumpenöl, Butter, Kaffee, Paraffin, rotem Kerzenwachs sowie einer Mischung von 95% eines flüssigen Paraffins mit 5% Graphit als Modellschmutz imprägniert. Hierbei betrug die jeweilige Schmutzaufgabe 2 Gew.-%.

Die so mit den verschiedenen Modellschmutzsubstanzen beladenen Gewebe wurden in einem Laboraufbau in einem Flottenverhältnis von 1 : 10 unter mechanischer Bearbeitung in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40°C und einem Druck von 100 bar während 2, 5 und 10 Minuten gereinigt.

Zur Gewinnung von Vergleichsversuchen wurden unter gleichen Bedingungen die zuvor beschriebenen, standardgemäß verschmutzten Gewebe in Perchlorethylen drucklos während 2, 5 und 10 Minuten gereinigt, wobei eine Temperatur von etwa 20°C ausgewählt wurde.

Nach der Reinigung wurden die Restschmutzkonzentrationen für die Verschmutzungen Olivenöl, Vakuumpumpenöl, Butter, Paraffin, rotes Kerzenwachs und Paraffin-Graphit-Gemisch durch Extraktion nach DIN 54 278 und für die Modellschmutzsubstanzen Rotwein, Kaffee, rotes Kerzenwachs sowie Paraffin-Graphit farbmetrisch gemessen und der Wirkungsgrad nach folgender Formel ermittelt:

$$W = \frac{C_A - C_E}{C_A} \times 100$$

mit

W = Wirkungsgrad,

C_A = Anfangskonzentration,

C_E = Endkonzentration.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Wirkungsgrade für die einzelnen Modellschmutzsubstanzen wiedergegeben.

Tabelle 1

Modellschmutz	Reinigungsmedium						5
	Überkritisches CO ₂			Perchloräthylen			
	t = 2	t = 5	t = 10	t = 2	t = 5	t = 10	
Rotwein	90%*	92%*	92%*	50%***	52%***	53%***	10
Olivensöl	95%	93%	98%	90%	91%	93%	
Vakuumpumpenöl	95%	97%	98%	90%	91%	95%	
Butter	96%	98%	99%	90%	89%	93%	15
Kaffee	75%*	77%*	79%*	65%**	67%**	69%**	
Paraffin	97%	98%	98%	91%	92%	92%	
Rotes Kerzenwachs	94%	92%	94%	89%	90%	90%	
95% Paraffin	92%*	92%*	93%*	83%**	84%**	84%**	20
5% Graphit							
* leicht farbig							
** deutlich farbig							
*** sehr stark farbig							
25							

Die vorstehend in der Tabelle 1 wiedergegebenen Ergebnisse belegen eindeutig, daß das überkritische Kohlendioxid bei allen Modellschmutzsubstanzen eine wesentlich bessere Reinigungswirkung hat. Obwohl bei den Verschmutzungen Rotwein, Kaffee und Paraffin-Graphit der Wirkungsgrad des überkritischen Kohlendioxids recht gut war, zeigten die gereinigten Proben noch eine leicht rötliche, braune bzw. graue Anschmutzung. Von daher wurde in dem nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiel 2 im überkritischen Kohlendioxid ein Reinigungsverstärker beigegeben.

Beispiel 2

Das zuvor beschriebene Polyestergewebe wurde in der gleichen Höhe mit den Modellschmutzsubstanzen Rotwein, Kaffee und einem Gemisch aus 95% Paraffin mit 5% Graphit imprägniert.

Die so behandelten Gewebeproben wurden unter den vorstehenden Bedingungen mit überkritischem Kohlendioxid, das als Reinigungsverstärker 2 Vol.-% Wasser und 2 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) eines linearen Alkylbenzolsulfonats enthielt, behandelt. Parallel hierzu wurden gleich verschmutzte Gewebe in Perchlorethylen, das die vorstehend beschriebenen Reinigungsverstärker enthielt, gereinigt.

Nach einer Gesamtreinigungszeit von 5 Minuten wurde der Wirkungsgrad nach der vorstehend wiedergegebenen Formel ermittelt. Gleichzeitig wurden die gereinigten Proben visuell ausgewertet. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Modellschmutz	Reinigungsmedium Überkritisches CO ₂ + Reinigungsverstärker	Perchlorethylen + Reinigungs- verstärker	50
Rotwein	97%	60%**)	
Kaffee	92%	75%*)	55
95% Paraffin 5% Graphit	92%	84%**)	
•) farbig ••) deutlich farbig			60

Die mit Perchlorethylen unter Zusatz der vorstehend angegebenen Reinigungsverstärker gereinigten Gewebe waren alle noch farbig bis deutlich farbig, während die entsprechenden Vergleichsgewebe, die mit überkritischem Kohlendioxid unter Zusatz des vorstehend genannten Reinigungsverstärkers behandelt worden waren, visuell keinerlei Verschmutzungen mehr zeigten.

In dem mit Perchlorethylen gereinigten Polyestergewebe wurde gaschromatografisch die Perchlorethylenkonzentration nach der Reinigung gemessen. Sie betrug nach einer Reinigungszeit von 2 Minuten 1 Gew.-%, nach einer Reinigungszeit von 5 Minuten 1,5 Gew.-% und nach einer Reinigungszeit von 10 Minuten 1,9 Gew.-%.

Beispiel 3

25 willkürlich ausgewählte, bedruckte oder gefärbte Gewebe- oder Gewirkeproben wurden unter den vorstehend in Beispiel 2 wiedergegebenen Bedingungen während 10 Minuten in überkritischem Kohlendioxid und vergleichsweise hierzu in Perchlorethylen gereinigt, wobei beide Behandlungsmedien die vorstehend wiedergegebenen Reinigungsverstärker aufwiesen. Dieser Versuch wurde 30mal wiederholt und anschließend farbmetrisch die Farbänderung bewertet. Hierbei konnte festgestellt werden, daß alle mit Perchlorethylen behandelten Proben eine Farbtonverschiebung und insbesondere eine deutliche Farbaufhellung, die zwischen etwa 30% und etwa 50% lag, zeigten, während die entsprechenden Vergleichsmuster, die mit überkritischem Kohlendioxid gereinigt waren, keine Farbänderungen, sondern lediglich eine geringe Farbaufhellung bis max. etwa 5% aufwiesen.

Auffallend bei den vorstehend beschriebenen Vergleichsversuchen war ferner, daß die in überkritischem Kohlendioxid gereinigten Proben wesentlich geringer verknittert waren als die in Perchlorethylen behandelten Muster. Ferner wurde festgestellt, daß mit Buttersäure verschmutzten Gewebe nach einer Reinigung mit Perchlorethylen deutlich noch nach Buttersäure rochen, was bei den Geweben, die mit überkritischem Kohlendioxid behandelt waren, nicht der Fall war.

Weiterhin fiel bei der Reinigung in überkritischem Fluid auf, daß Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, bei der Wiederaufbereitung des verschmutzten Fluids zerstört werden, so daß die mit dem überkritischen Fluid behandelten Reinigungsteile gleichzeitig bei der Reinigung desinfiziert werden.

Ferner konnte festgestellt werden, daß die Effektivtemperatur der Reinigung mit überkritischen Fluids im Vergleich zu der in wäßrigen Systemen etwa 20%—30% niedriger liegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen bzw. Waschen von Bekleidungssteilen, Heimtextilien, Teppichen od. dgl., bei dem man diese zur Entfernung von Verschmutzungen in einem Reinigungs- bzw. Waschmedium, gegebenenfalls unter Einwirkung einer mechanischen Bearbeitung behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reinigungs- oder Waschmedium ein überkritisches Fluid verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 240°C, vorzugsweise zwischen etwa 32°C und etwa 180°C reinigt bzw. wäscht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen etwa 74 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 140 bar und etwa 250 bar, reinigt bzw. wäscht.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als überkritisches Fluid Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Edelgase verwendet.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid Wasch- bzw. Reinigungsverstärker zusetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasch- bzw. Reinigungsverstärker polare Substanzen einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasch- bzw. Reinigungsverstärker Wasser und/oder eine andere Hydroxyl-Gruppen enthaltende Verbindung verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid ein Tensid oder mehrere Tenside, vorzugsweise nichtionische und/oder anionische Tenside zusetzt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 10 Vol.-% und/oder das Tensid bzw. die Tenside zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge des überkritischen Fluids, einsetzt.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das überkritische Fluid in einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 bis 1 : 50, vorzugsweise etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 30 anwendet.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bekleidungssteile, Heimtextilien, Teppiche od. dgl. in das überkritische Fluid einbringt und dort während etwa 2 Minuten bis etwa 60 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 2 Minuten und etwa 20 Minuten mit dem Fluid behandelt und dabei das mit der Verschmutzung beladene Fluid kontinuierlich oder diskontinuierlich reinigt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verschmutzung aus dem Fluid durch Adsorption entfernt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fluid durch Expansion reinigt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das gereinigte Fluid erneut zum Waschen bzw. Reinigen einsetzt.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Durchführung des Verfahrens die Temperatur, den Druck und/oder das Volumen verändert.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bekleidungssteile, Heimtextilien, Teppiche od. dgl. zunächst nur mit dem überkritischen Fluid reinigt und erst später den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker und/oder das Tensid bzw. die Tenside zusetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasch- bzw. Reinigungsverstärker und/oder das Tensid bzw. die Tenside nach etwa 2 Minuten bis etwa 10 Minuten zusetzt.